621.742.4

Макро- и микроструктура лигносульфонатов в зависимости от основания варочной кислоты

Фирстов А.П., доцент, к.т.н.
Нижнетагильский технологический институт (филиал)
Уральского Федерального Университета
г. Нижний Тагил

Аннотация: Существует немало источников по описанию и объяснению сложной структуры лигносульфонатов. Исследование поведения формирующихся макромолекул в растворах важно не только для определения их молекулярных характеристик, но имеет важное значение, как с теоретической, так и с практической точек зрения, для регулирования свойств по вязкости и прочности, что находит широкое применение у специалистов нефтяной промышленности, кристаллографии, физической и коллоидной химии. В статье предпринята попытка на основании исследований, перечисленных в статье авторов, объяснить выявленные закономерности и прояснить структуру на основе расчетов по методике упаковки шаров.

Ключевые слова: лигносульфонат, структура, закономерность, упаковка шаров

Macro- and microstructure of lignosulfonates depending on the base of cooking acid

Firstov A.P., Associate Professor, Candidate of Technical Sciences
Nizhny Tagil Institute of Technology (branch)
of the Ural Federal University
Nizhny Tagil

Abstract: *There are many sources for the description and explanation of the complex structure of lignosulfonates. The study of the behavior of forming macromolecules in solutions is important not only for determining their molecular characteristics, but is important, both from a theoretical and practical point of view, for regulating the properties of viscosity and strength, which is widely used by specialists in the oil industry, crystallography, physical and colloidal chemistry. The article attempts, based on the studies listed in the authors' article, to explain the revealed patterns and clarify the structure based on calculations using the method of packing balls.*

Keywords: *lignosulfonate, structure, regularity, packing of balls*

Все лигносульфонаты являются природными водорастворимыми сульфопроизводными лигнина. По классу химических соединений они являются солями сильной

лигносульфоновой кислоты со степенью диссоциации более 60 % [1, 2, 3]. По своему технологическому процессу принадлежат к побочному продукту целлюлозно-бумажной промышленности, получаемому при переработке древесины (ТУ 2455-028-00279580-2014).

Интерес к лигносульфонатам обусловлен их высокой поверхностной и комплексообразующей активностью, что позволяет использовать данные добавки в различных отраслях промышленности – нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, химической, строительной индустрии и в литейном деле [3, 4].

Современные представления о строении лигносульфонатов базируются на предположениях о наличии в структуре лигносульфонатов фенильной и пропановой частях, являясь первичным звеном в молекуле (рис.1,а), в которой фенилпропановые структуры связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями. Строение лигносульфонатов может быть представлено в виде неполярных цепей ароматических ядер, соединенных пропановыми остатками, с включенными в них полярными сульфогруппами (дипольное строение) [5]. Это дипольное строение молекулы лигносульфоната (фенилпропановое кольцо), содержащее наряду с ионогенным участком (пропановая часть) и, содержащимися в ней, различными функциональными группами (сульфогруппами, карбонильными, карбоксильными и гидроксильными), содержит и незаряженный участок (фенильная часть), обуславливает их поверхностную активность, как пример, ЛСТ с натриевым основанием варочной кислоты более поверхностно активен, чем ЛСТ с кальциевым основанием варочной кислоты [6].

Вторичным звеном в молекуле по утверждению Фрейденберга [7] и Адлера [8] имеет структура с $18^{-тью}$ и $16^{-тью}$ фенилпропановыми кольцами, соответственно (рис.1,б).

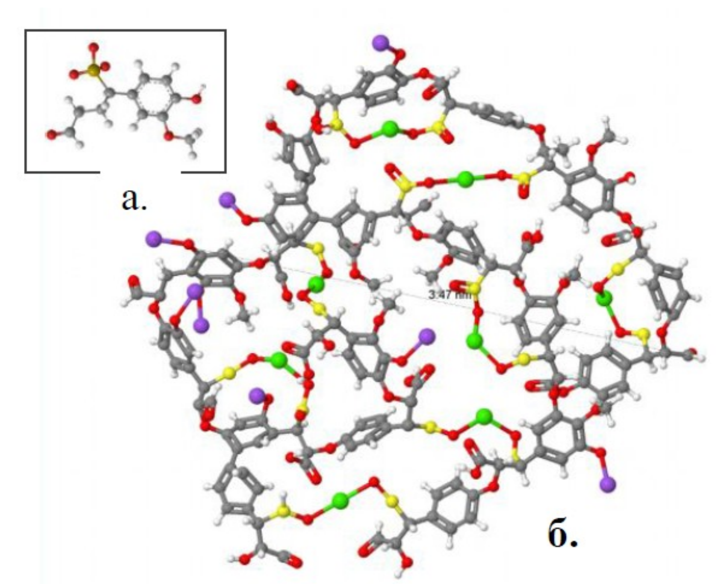
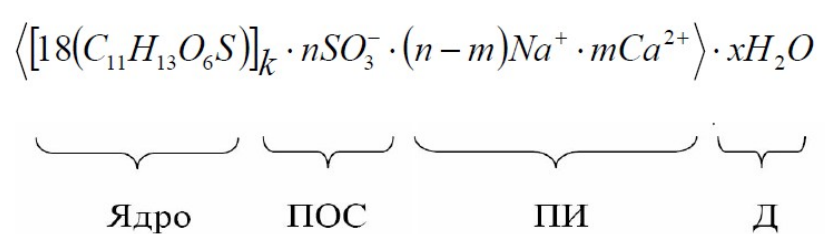


Рис.1. Первичное (а.) и вторичное (б.) звенья молекулы лигносульфоната натрия

Так как молекула лигносульфоната является мицеллой в коллоидном растворе [9, 10], то представленное выше вторичное звено лигносульфоната в формирующейся мицеллярной структуре будет являться ядром мицеллы. В лигносульфонатах натрия потенциалопределяющими ионами (ПОС) являются ионы сульфогрупп, в частности сульфитная группа $–HSO^{-3}$, в качестве противоионов (ПИ) служат катионы щелочных или щелочно-земельных металлов, в частности катион натрия - Na+. Дисперсионный (Д) слой мицеллы состоит из молекул растворителя (H_2O). В общем виде коллоидная частица может выглядеть следующим образом (рис.2):



$$\left\langle \left[18\left(C_{11}H_{13}O_6S\right)\right]_k \cdot nSO_3^- \cdot (n-m)Na^+ \cdot mCa^{2+} \right\rangle \cdot xH_2O$$

Рис.2. Структура мицеллы кальций-натриевого лигносульфоната

Целью работы является следующее, как может изменяться микро- и макро- структура лигносульфонатов от применяемых веществ при различных способах варки. В качестве объектов исследования использовались лигносульфонаты Архангельского, Соликамского и Краснокамского ЦБК, составов (табл.1).

Таблица 1

Составы лигносульфонатов с различным основанием варочной кислоты

	Основание кислоты, Ca/Na, %
Архангельский ЛСТ	100/0
Соликамский ЛСТ	60/40
Краснокамский ЛСТ	50|50

Связи в мицелле образуются, в основном, ковалентными, которые являются достаточно сильными, и структура мицеллы остается стабильной. Впоследствии мицеллы формируют глобулярную структуру, изменяющую свой размер и конфигурацию от многих факторов (температуры, растворения, чистоты системы и др.). Формирование глобулярной системы, третичного звена, обусловлено за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, которые слабее, чем ковалентные.

Исследования свойств растворов лигносульфонатов показали, что наибольшее значение на глобулярную структуру играют молекулярно-массовые распределения (ММР), и, как следствие, они проявляются на прочностных свойствах литейных смесей.

Наиболее распространенным и доступным методом определения молекулярной массы полимеров в широкой области изменения значений молекулярной массы является вискозиметрический метод [11].

Для получения ММР лигносульфонатов сначала необходимо определить коэффициенты (α) и (K) в уравнении Марка-Куна-Хаувинка (1), [12, 13], где авторы нашли общую формулу, выражающую зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha}, \quad (1)$$

где [η] - характеристическая вязкость, $см^3/г$;

K - постоянная величина для раствора данного полимера в опеделенном растворителе;

α - величина, характеризующая форму макромолекул в растворе.

Полученные результаты сведены в табл. 2:

Таблица 2

Показатели для определения полидисперсности лигносульфонатов

по фракции с максимальной массой

Исходные ЛСТ	Характеристическая вязкость, [η], см^3/г	Средняя молекулярная масса (M_z)	Коэффициенты Марка – Куна – Хаувинка	
			α	K
Краснокамский ЛСТ	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	35500	0,87	$6{,}6 \cdot 10^{-6}$
Соликамский ЛСТ	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	38000	0,8	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$
Архангельский ЛСТ	$1{,}78 \cdot 10^{-3}$	52000	0,63	$6{,}85 \cdot 10^{-6}$

В то же время метод вискозиметрии позволяет получать не только молекулярную массу, но и размеры лигносульфонатов [14]. По формуле авторов [15, 16] зная уже вычисленные значения характеристической вязкости [η] и молекулярной массы (M), соответствующей фракции по формуле Флори-Фокса (2) можно найти размер коллоидной частицы лигносульфоната в определенной фракции. Размеры полимерных образований обычно характеризуют среднеквадратичным расстоянием между концами цепи ($\overline{h_\Theta^2}$), т.е. средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев (рис.3). В расчет взяты минимальные и максимальные размеры молекулярной массы.

$$[\eta] = \Phi_\Theta \frac{\alpha^3 \left(\overline{h_\Theta^2}\right)^{3/2}}{M}, \qquad (2)$$

где Φ_Θ – коэффициент Флори, равный $2{,}1 \cdot 10^{21}$ [15];

α – коэффициентом набухания макромолекулы, показывающий во сколько раз изменились размеры макромолекулы при изменении взаимодействия полимер-растворитель, полученный уравнением (3):

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta_\Theta]} \right)^{1/3} \qquad (3)$$

где $[\eta_\Theta]$ – динамическая вязкость дисперсионной среды, для ацетона равна $0{,}31 \cdot 10^3$ Па·с, при $t = 25^0$ С.

Полученные расчетные величины сведены в табл. 3:

Таблица 3

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы коллоидных частиц лигносульфонатов

Исследуемое вещество	Среднемассовая молекулярная масса, у.е, min/max	Среднеквадратичное расстояние коллоидной частицы, нм
Архангельский ЛСТ	11000 / 41600	20 / 50
Соликамский ЛСТ	7000 / 35000	35 / 70
Краснокамский ЛСТ	2000 / 33500	30 / 80

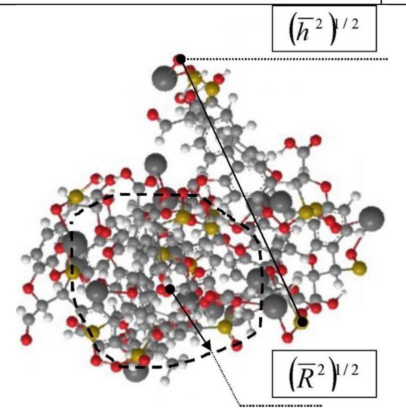


Рис.3. Параметры, характеризующие размеры полимерных клубков
среднеквадратичным расстоянием между концами цепи $(\overline{h}^2)^{1/2}$ и средним расстоянием от центра массы макромолекулы до любого из ее звеньев среднеквадратичным радиусом инерции $(\overline{R}_g^2)^{1/2}$

Исследования свойств растворов лигносульфонатов показали, что они находятся в растворе в виде компактных глобулярных макромолекул. Низкое значение степенного показателя α в уравнении Марка-Куна-Хаувинка (табл. 2), указывает на высокую плотность глобулярных макромолекул лигносульфонатов в растворе. Низкое значение степенного показателя (α) в уравнении Марка- Куна- Хаувинка (1), связывающего характеристическую вязкость с молекулярной массой, так же указывает на высокую плотность глобулярных макромолекул Архангельского лигносульфоната в растворе, а если величина (α) в уравнении (1), стремиться к единице, то форма макромолекул в растворе принимает линейную или разветвленную структуру [11, 16, 17], и молекула Краснокамского лигносульфоната будет приобретать линейную структуру коллоидной молекулы (рис.4). Это связано с тем, что в нейтральных растворах лигносульфонаты ионизированы и на поверхности их макромолекул образуется двойной электрический слой.

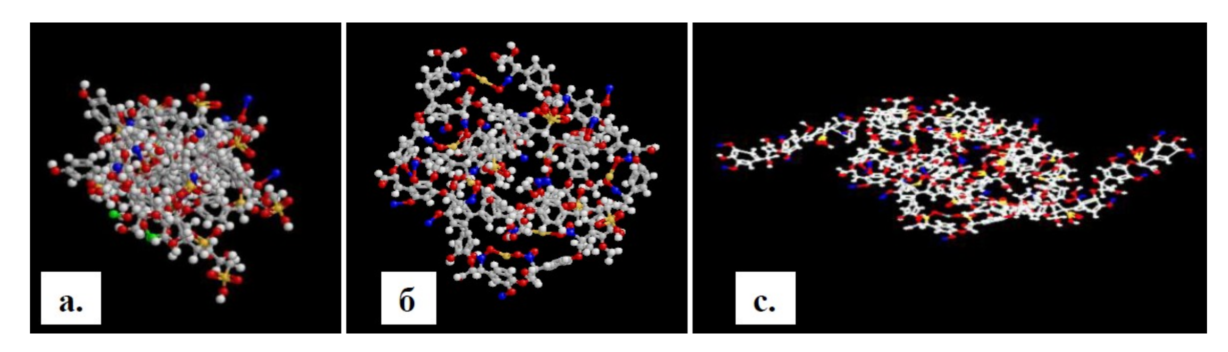


Рис. 4. Глобулярные структуры: а.- Архангельского ЛСТ;
б.- Соликамского ЛСТ; с.- Краснокамского ЛСТ.

Замена или замещение, связанная с большим радиусом катиона кальция, по отношению к радиусу катиона натрия, приводит к уплотнению коллоидных частиц. За счет компактного внутримолекулярного центра, вблизи кальция, фенилпропановые молекулы будут смещать орбитальную плотность зарядов своей молекулы к этим центрам, и как следствие, на поверхности коллоидной частицы будут преобладать Ван-дер-Ваальсовые силы, которые, в свою очередь притягивают близлежащие коллоиды, увеличивая тем самым глобулярную структуру лигносульфоната (табл. 4).

Таблица 4

Расчетные параметры по нахождению структуры ЛСТ

Параметры	Архангельский ЛСТ (Ca-100%),нм	Соликамский ЛСТ (Ca-60%, Na-40%)	Краснокамский ЛСТ (Ca-50%, Na-50%)
d_1	3,47	8,5	10,63
V_1	22,3	321,4	628,6
d_2	100 - 360	145 - 380	180 - 500
V_2	523333 - 24416640	1595447 - 28716346	3052080 - 65416666
n	17712 - 826316	3673 - 66118	3593 - 77008
n_1 - (0,76)	13480 - 629000	2800 - 50322	2735 - 58611

d – диаметр частицы, состоящей из 18$^{-ти}$ фенилпропановых звеньев, нм.;
V_1 – объем занимающий частицей, состоящей18$^{-ти}$ фенилпропановых звеньев, нм^3;
d2 – диаметр глобулярной структуры, нм.;
V2 – объем занимающий глобулярной структурой, нм^3;
n – количество частиц, состоящих из 18$^{-ти}$ фенилпропановых звеньев в глобулярной структуре;
n_1 – количество частиц, состоящих из 18$^{-ти}$ фенилпропановых звеньев в глобулярной структуре, при плотности 0,761 [18].

Формула (4) служит для нахождения количества частиц в глобулярной структуре лигносульфонатов [19]:

$$n = \sqrt{2}\frac{V}{d_1^3}, \qquad (4)$$

Таким образом, можно заключить, что конформационные свойства макромолекул лигносульфонатов определяются разветвленностью и присутствием натриевой катионной части. Согласно вышеизложенному, применительно к литейному производству, употребление ЛСТ в качестве связующего, благоприятнее использование лигносульфонат с кальциево-натриевой частью молекулы, которые обладают высокой пластичностью и раскрытыми сульфитными группами, являющимися основными группами для связывания сыпучего материала («клеящая способность»), [4, 6, 20].

Таблица 5

Опытные параметры лигносульфонатов с различным основанием варочной кислоты

	Основание кислоты, Ca/Na, %	Предел прочности на растяжение в сухом состоянии, σ, МПа
Архангельский ЛСТ	100/0	0,55
Соликамский ЛСТ	60/40	0,6
Краснокамский ЛСТ	50|50	0,62

Полученное некоторое снижение прочностных свойств (табл. 5) существенно не повлияют на характеристики формовочных и стержневых свойств [21], т.к. преимущественно лигносульфонаты применяются с другим связующим, например с УСК (комбинированное связующее). Присутствие второго компонента (УСК) снивелирует пониженную прочность.

Литература:

1. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров / Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. // учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА. 1999. С. 362.

2. Браунс, Ф.Э. Химия лигнина / Ф.Э. Браунс, Д.А. Браунс / М.: Лесная промышленность. 1964. 415 с.

3. Saraf, V.P. et al. Engineering plastics from lignin. VI. Structure-property relationships of PEG-containing polyurethane networks // Journal of applied polymer science. 1985. Vol. 30. № 5. Pp. 2207 - 2224.

4. Паус, К.Ф. Буровые растворы. М.: Изд-во «Недра».1973. 303 с.
5. Никитин, Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Изд-во Академии наук СССР. 1962. 714 с.
6. Сарканен, К.В. Лигнины: структура, свойства и реакции / Сарканен К.В., Людвиг К.Х. // М.: Лесная промышленность. 1981. 402 с.
7. Freudenberg K. Polysaccharides and lignin // Annual Review of Biochemistry. - 1939. - Т. 8. - №1. - С. 81-112.
8. Adler E. Lignin chemistry - past, present and future // Wood science and technology. - 1977. - Т. 11. - №3. - С. 169-218.
9. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. М.: Лес. пром-сть, 1983. 200 с.
10. Pla, F. Branching and functionality of lignin molecules / Pla F., Yan J.F. // Journal of wood chemistry and technology. 1984. Vol. 4. № 3. Pp. 285 - 299.
11. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие для университетов; изд. 2-е, перераб и доп. – М.: Химия, 1971. 520 с.
12. H. Mark. J. Am. Chem. Soc., 65, 2319, (1943)
13. R. Howink. J. Prakt. Chem., 157, 15, (1940)
14. Рафиков С.Р. Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафиков, В.П. Будтов, Ю.Б. Монаков. – Москва: Наука, 1978. – 328 с.
15. Flory P.J. Principles of the Polymer Chemistry. Ihhasa – New York, Cornell. Univ, Press. 1953.
16. Лысенко Е.А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров, ч. 1. М., 2011. 64 с.
17. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. А.И. Шатенштейн, Ю.П. Вырский, Н.А. Правикова, П.П. Алиханов, К.И. Жданова, А.Л. Изюмников. М., Л.: Химия, 1964. 189 с.
18. R.L. Graham, B.D. Lubachevsky, K.J. Nurmela, P.R.J. Ostergard. Dense packings of congruent circles in a circle. // Discrete Math. — 1998. — С. 181:139–154.
19. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия, М. Изд-во КДУ, 2005 год. 589 с.
20. Lignin: Historical, biological, and material perspectives / eds. by W.G. Glasser, R.A. Northey, T.P. Schultz. Washington, 1999. 576 p.

21. Левин М.М. Смеси для литейных стержней. М.: Машгиз, 1948. 100 с.